

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ГАЗОВЫХ СРЕД МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Ю.В.Бажанов*, В.И.Власов**, С.М.Вовк**, С.В.Кондратов**, Б.Г.Мартыненко***,
В.Н.Позняк****, Н.С.Ракович*****, А.В.Третьяков**

* НТЦ Государственный институт прикладной оптики
420029, г.Казань, ул.Сибирский тракт, 23-67

** Техноцентр "Лазерная диагностика и чистые технологии" НИКИЭТ
624051, Свердловская область, г.Заречный, а/я. 96

***Предприятие "Уралтрансгаз" РАО "Газпром", г.Екатеринбург

**** РАО "Газпром", г.Москва

*****НПО "Уральский оптико-механический завод", г.Екатеринбург

Бажанов Юрий Владимирович - кандидат технических наук, старший научный сотрудник, начальник отдела разработки оптических систем федерального научно-технического центра "Государственный институт прикладной оптики".
Область научных интересов: вычислительная оптика, спектральные приборы, волоконная и интегральная оптика.
Автор более 60 научных работ.

Власов Владислав Иванович - начальник лаборатории лазерной диагностики Техноцентра "ЛТ".
Область научных интересов: системы контроля и диагностики объектов ядерной энергетики.
Автор около 100 научных работ.

Вовк Сергей Мирославович - директор ГП Техноцентр "Лазерная диагностика и чистые технологии" (ЛТ) НИКИЭТ, кандидат технических наук.
Область научных интересов: прикладная лазерная спектроскопия.
Автор более 70 научных работ и 20 патентов

Кондратов Станислав Владимирович - ведущий инженер Техноцентра "ЛТ" НИКИЭТ.
Область научных интересов: оптическая спектроскопия.
Автор более 10 научных работ.

Третьяков Александр Вячеславович - инженер Техноцентра "ЛТ" НИКИЭТ.
Область научных интересов: применение метода спектроскопии комбинационного рассеяния света для анализа газовых сред.
Автор 4 научных работ.

Мартыненко Борис Григорьевич - главный метролог предприятия "Уралтрансгаз" ОАО "Газпром", начальник отдела метрологии стандартизации и качества.
Область научных интересов: метрологические аспекты измерения количественных и качественных параметров веществ.
Автор более 5 научных работ.

Позняк Валерий Николаевич - главный технолог управления по автоматизации, информатике и метрологии ОАО "Газпром".
Область научных интересов: метрологические аспекты измерения количественных и качественных параметров веществ.
Автор более 5 научных работ.

Ракович Николай Степанович - начальник ЦКБ ПО "Уральский оптико-механический завод", член-корреспондент международной академии "Континант".
Область научных интересов: опытно-электронное приборостроение.
Автор более 30 научных работ.

В статье обосновывается возможность и перспективность применения метода спектроскопии комбинационного рассеяния для анализа газовых сред, и в частности, природного газа. Приводятся описание метода анализа и функциональной схемы нового прибора. Указываются основные требования, предъявляемые к разрабатываемому прибору и пути их удовлетворения.

Введение

Явление комбинационного рассеяния света известно в науке более 50 лет [1 - 17]. Оно заключается в поглощении части энергии падающей световой волны молекулами или кластерами вещества, возбуждении в них упругих колебаний различного типа и последующем

переизлучении поглощенной энергии.

Учитывая, что для комбинационного рассеяния характерно чрезвычайно низкое сечение реакции (порядка 10^{-31} см²) и довольно сложный спектр, особенно у многоатомных молекул и молекул со смешанным изотопным составом входящих в них атомов, использование

метода СКРС для аналитических целей находило применение только в исследовательских лабораториях крупных научных центров.

Интенсивное развитие в последние десятилетия вычислительной техники, технологии оптико-механического производства, создание нового поколения высокочувствительных фотоприемников, работающих в широком спектральном диапазоне, а также электронной элементной базы позволяет создать надежные, с хорошими быстродействием, метрологическими характеристиками и технико-экономическими показателями приборы, способные обеспечить не только контроль в автоматическом режиме, но и получение качественно новой информации для регистрации параметров и управления технологическими процессами, недостижимой ранее используемыми в промышленности системами контроля.

В настоящее время в газовой промышленности для технологических и коммерческих целей при определении химического состава природного газа, его влажности, плотности и калорийности применяется целый комплекс аналитических приборов, так как ни один из существующих анализаторов сам по себе не может обеспечить измерения всех параметров газа. Это делает анализ природного газа длительным и сложным процессом.

Для упрощения и автоматизации процедуры анализа, значительного сокращения времени ее проведения и улучшения точности измерений в Техноцентре "Лазерная диагностика и чистые технологии" НИКИЭТ (Техноцентр "ЛТ") была начата разработка нового прибора - лазерного анализатора природного газа, в основу работы которого был положен метод СКРС. Один такой прибор способен заменить весь аналитический комплекс физико-химической лаборатории предприятия газовой промышленности, и, кроме того, работая в составе АСУ ТП какого-либо производства и будучи встроенным непосредственно в технологическую цепочку, позволил бы отслеживать динамические изменения состава газа в потоке, чего до сих пор не может делать ни один применяемый прибор.

Краткий сравнительный анализ методов измерения состава природного газа.

Основным методом для определения компонентного состава природного газа сейчас является метод газовой хроматографии. Требования к нему определяются ГОСТ 23781-87 [18].

К достоинствам данного метода следует

отнести высокую чувствительность, относительную простоту обслуживания и обработки информации.

Недостатками хроматографии, в свете современных требований производственных лабораторий, являются:

- 1) большая длительность анализа и связанная с этим невозможность контроля динамических изменений параметров газа при работе в потоке;
- 2) необходимость присутствия оператора во время измерений, т.к. некоторые функции хроматографов плохо поддаются автоматизации;
- 3) недостаточная представительность пробы и достоверность анализа в связи с тем, что затруднительно ввести в хроматограф анализируемый газ без изменения его теплофизических параметров и фазового состояния, а значит и процентного соотношения газовых компонент;
- 4) невозможность определения сразу полного состава природного газа. Для полного анализа приходится применять несколько различных типов детекторов, и, тем не менее, содержание некоторых компонент (например: вода, сероводород) приходится определять другими методами анализа;
- 5) деградация во времени характеристик основных узлов (детекторов, разделительных колонок) и связанная с этим необходимость периодической проверки градуировки прибора (в зависимости от методики и класса прибора - ежемесячно или перед каждой очередной серией измерений);
- 6) чувствительность погрешности метода к флуктуациям температуры колонок и необходимость поддерживать ее с высокой точностью;
- 7) необходимость для некоторых методик анализа постоянного учета параметров внешней среды (температуры и атмосферного давления).

Определение состава природного газа методом СКРС в значительной степени лишено таких недостатков, в частности:

- 1) время анализа пробы природного газа составляет от 10 минут до 20 + 30 секунд в зависимости от варианта системы регистрации и выбранной методики анализа. При использовании многоканальной системы регистрации интенсивности спектральных линий всех газовых компонент измеряются практически одновременно в течении

малого интервала времени, что позволяет корректно отслеживать динамические изменения концентраций каждой компоненты:

- 2) процесс анализа может быть полностью автоматизирован, а контроль работы и пересылка полученных данных может осуществляться с центрального пульта диспетчера по обычным линиям связи или системам ведомственной связи;
- 3) метод позволяет вести анализ при тех значениях теплофизических параметров природного газа, которые последний имеет в магистральной трубе. Отсутствуют какие-либо принципиальные ограничения на эти параметры. Возможно определение компонентного состава в постоянном потоке газа;
- 4) метод позволяет определять концентрацию сразу всех компонент природного газа, за исключением инертных газов, концентрация которых незначительна;
- 5) деградация характеристик чувствительных элементов отсутствует, и метод не требует периодической проверки градуировки;
- 6) при использовании многоканальной системы регистрации метод СКРС становится нечувствительным к флуктуациям ряда параметров (давление и температура, как пробы газа, так и окружающей среды, выходная мощность лазера), что снижает случайную и систематическую ошибку.

К недостаткам метода следует отнести необходимость периодической замены ламп накачки лазерного источника (примерно через 500 часов работы), а в случае непрерывной работы – необходимость подключения внешнего водяного контура охлаждения лазера¹.

Анализ внутреннего российского рынка газовых аналитических приборов показал большую потребность как коммерческих, так и промышленных структур в подобном газоанализаторе. Такие приборы могут успешно применяться на предприятиях, связанных с добычей, транспортировкой, распределением, продажей и использованием природного газа для определения состава и оперативного контроля компонентов газа и его физических параметров.

При этом разработанный в Техноцентре "ЛТ" метод определения состава газа является универсальным и позволяет анализировать не только газообразные смеси углеводородов, но

практически любые молекулярные газовые среды и при любых условиях, что дает мало чем ограниченный диапазон применений лазерного газоанализатора.

Анализ природного газа

В данной статье описывается приложение метода СКРС к анализу состава природного газа. Это объясняется тем, что именно данное направление развития метода оказалось в настоящий момент востребованным и кроме того, поскольку природный газ является одной из самых сложных для анализа смесей, то новый прибор оснащенный специально разработанным методическим обеспечением, без каких-либо проблем сможет анализировать и иные газовые среды.

Описание метода

Пучок монохроматического света от лазера, проходя через объем газа, рассеивается на его молекулах. При этом рассеянное излучение имеет в своем спектральном составе кроме компоненты (спектральной линии) с частотой рассеиваемого света также компоненты с частотами, отличающимися от возбуждающей на величины $\Delta k^{(i)}_j$ ² соответствующие разностям энергий колебательных уровней молекулы.

В многоканальном лазерном анализаторе измерение комбинационных частот $\Delta k^{(i)}_j$ производится с помощью спектрального прибора – полихроматора: при этом длине волны рассеиваемого света соответствует значение $\Delta k=0$, а длине волны рассеянного излучения соответствует $\Delta k^{(i)}_j > 0$, если она больше длины волны возбуждающего излучения. Практически все линии комбинационного рассеяния укладываются в диапазон $\Delta k^{(i)}_j$ от 0 до 4200 см⁻¹ (длины волн λ соответственно 532 и 685 нм).

Хотя спектры КРС очень многих молекул изучены и приводятся в соответствующей литературе [1, 2, 4, 8, 11, 14, 20], в Техноцентре "ЛТ" были проведены предварительные исследования спектров газов, подлежащих количественному анализу. Это было вызвано двумя причинами.

Во-первых, необходимо было оценить взаимное перекрытие близко расположенных линий комбинационного рассеяния разных газов в такой многокомпонентной среде, как природный газ, и исходя из этого определить

¹ Эти недостатки устраняются при использовании лазера с диодной накачкой и принудительным воздушным охлаждением.

² В спектроскопии вместо частоты ω принято пользоваться волновым числом $k = \omega/2\pi c = 1/\lambda$, где c – скорость света, λ – длина волны и измерять ее в обратных сантиметрах см⁻¹.

требования к спектральному прибору, а также выбрать наиболее удобные спектральные линии газовых компонент в качестве аналитических.

Во-вторых, в литературе приводятся спектральные данные только для жидких углеводородов, за исключением метана, этана и пропана. А частоты КРС для жидкой и газообразной фаз могут различаться.

Проведенные исследования показали, что хотя большинство газовых компонент имеют отдельно расположенные линии, которые не перекрываются при достаточно хорошем (1 см^{-1}) разрешении спектрального прибора, существует ряд проблем, связанных со спецификой анализа природного газа.

Первая проблема возникает из-за высокой концентрации (80 - 98 % об.) метана. Метан (CH_4) при такой концентрации имеет в своем КР спектре две интенсивные полосы, соответствующие валентным и деформационным колебаниям С-Н с богатой вращательной структурой [1, 4]. Эти полосы становятся значительной спектральной помехой при количественном анализе примесей с малой концентрацией, линии КР которых близки к соответствующим линиям метана. Примером тому может служить кислород (O_2), линия которого попадает в полосу деформационных колебаний метана.

Для определения концентраций газовых компонент в условиях перекрывающихся спектров необходимо создание специальной программы обработки спектральных данных, учитывающей взаимное влияние линий.

Вторая проблема возникает из-за того, что молекулы всех углеводородов в природном газе построены из одного и того же набора атомов - углерода и водорода - с однотипными связями (в природном газе все углеводороды - предельные) и отличаются друг от друга лишь длиной углеродной цепочки и разветвленностью. По этой причине оказывается невозможным использовать для анализа наиболее интенсивные колебания С - Н связей, так как частоты их практически совпадают и не могут быть спектрально разрешены при использовании простых и недорогих спектральных приборов.

Для количественного анализа легких углеводородов (этана, пропана и изомеров бутана) можно использовать менее интенсивные линии, соответствующие валентным колебаниям

С - С связей, но для более тяжелых молекул эти линии начинают сливаться. Причина здесь в том, что чем меньше различаются массы углеродных цепочек (при большом числе атомов уменьшение или увеличение массы на несколько атомов не столь существенно), тем меньше различаются частоты соответствующих колебаний. Поэтому для количественного анализа тяжелых углеводородов необходимо будет использовать линии деформационных колебаний углеродных цепочек, интенсивность которых еще меньше, или определять суммарную их концентрацию по интегральной интенсивности линий валентных колебаний цепочки.

Примеры спектров КРС природного газа приведены на рис.1. Соотнесение спектральных линий колебательным частотам молекул углеводородов приведено в таблице. Туда же включены спектральные данные неорганических газов, обычно присутствующих в природном газе. Однако считать эту таблицу достаточно полной исходной базой данных с точки зрения методики измерения состава последнего нельзя. Во-первых, в ней отсутствуют спектральные данные изомеров пентана и гексана, встречающиеся в природном газе наряду с нормальными типами молекул этих газовых компонентов, поскольку не удалось найти таких чистых веществ для исследований. Во-вторых, при заказе газовых смесей, исследование которых проводилось в данной работе, в качестве газа разбавителя использовался чистый азот, имеющий очень богатую вращательную структуру в интервале $100 - 250 \text{ см}^{-1}$ волновых чисел. Это привело к тому, что при высокой концентрации азота (92 - 99.6%), его вращательный спектр полностью маскировал спектральные линии деформационных С-С-С колебаний тяжелых углеводородов. Поэтому указанный спектральный диапазон оказался практически недоступен для анализа. В дальнейшем намечено использование в качестве газа-разбавителя чистого аргона, так как он не имеет ни вращательного, ни колебательного спектров, поскольку является атомарным газом. Гелий для этой цепи менее желателен ввиду своей текучести.

Для КРС мощность рассеянного излучения P_j , объема V для каждой спектральной компоненты³ j при не слишком большой интенсивности возбуждающего излучения прямо

³ Далее в тексте не следует путать спектральные компоненты и газовые. Первые являются спектральными линиями, соответствующими определенным типам колебаний определенного сорта молекул, причем одна молекула может иметь несколько типов колебаний, а следовательно, несколько спектральных линий - спектральных компонент. Обычно, с целью упрощения анализа, каждому сорту молекул сопоставляют только одну характерную спектральную компоненту - аналитическую линию. Газовая же компонента это газообразное химически чистое вещество с определенным типом (сортом) молекул, входящее в состав смеси.

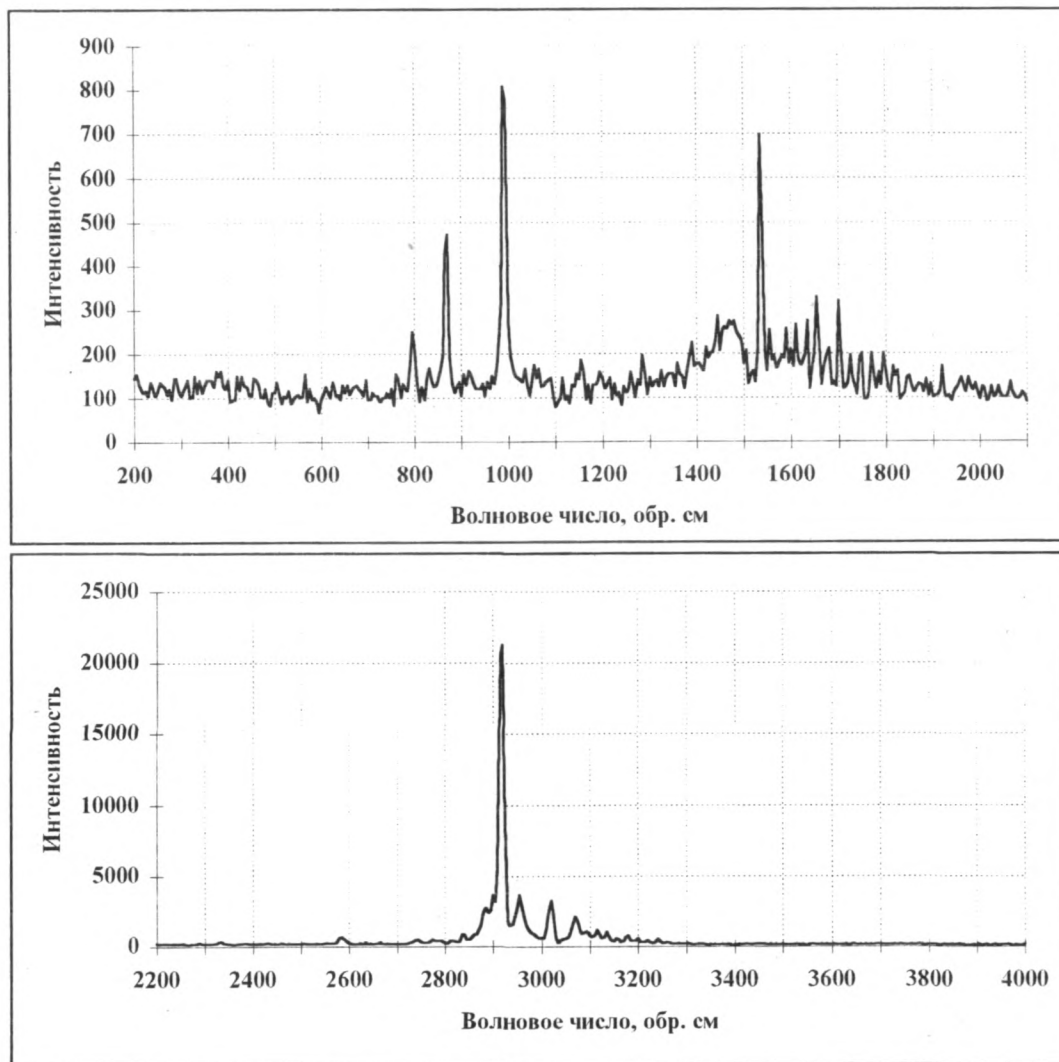


Рис. 1. Примеры спектров КРС природного газа.

пропорциональна величине этой интенсивности I и абсолютной концентрации молекул $n^{(i)}$ того сорта, частоте колебаний которого соответствует данная спектральная компонента.

$$P_j = \sigma_j^{(i)} \cdot n^{(i)} \cdot V \cdot J \quad (1)$$

Коэффициент пропорциональности $\sigma_j^{(i)}$ называется сечением рассеяния молекулы и зависит только от того, какому сорту молекул и какому внутреннему колебанию молекулы он соответствует.

Измерение потока рассеянного излучения I , собранного оптической системой и прошедшего спектральное разложение, производится фотодиодной линейкой, причем зависимость потока, падающего на единичный элемент линейки, от абсолютной концентрации молекул исследуемого газа для каждой компоненты может быть записана в виде

$$I_j = d_j^{(i)} \cdot n^{(i)} \cdot J \quad (2)$$

Спектральный коэффициент $d_j^{(i)}$ прямо пропорционален $\sigma_j^{(i)}$ и зависит еще от аппаратной функции полихроматора и ряда других параметров оптических элементов лазерного анализатора, которые одинаковы для всех спектральных компонент и являются постоянными.

Поскольку в реальном спектральном приборе его спектрального разрешения, как правило, недостаточно для исключения взаимного перекрытия соседних линий, и, кроме того, существуют значительные спектральные помехи, как со стороны рэлеевской компоненты спектра, так и со стороны очень интенсивных спектральных линий газовой компоненты имеющей высокую концентрацию (метан), то реальный световой поток, регистрируемый каждым элементом фотодиодной линейки

Соотнесение спектральных линий КРС типам молекул

| Линия спектра, см ⁻¹ | Литературные данные, см ⁻¹ | Примечания |
|------------------------------------|--|--|
| • | 4169 | водород H ₂ |
| • | 3657 | вода H ₂ O |
| | 3019 | v ₃ CH ₄ q (C-H) |
| | 2967 | v ₁₀ , v ₂₂ C ₃ H ₈ q (C-H); v ₁ , v ₁₅ , v ₂₅ , v ₃₇ n-C ₅ H ₁₂ q (C-H) |
| | 2966 | v ₁ , v ₂₉ n-C ₆ H ₁₄ q (C-H) |
| | 2962 | v ₁ , v ₂₀ n-C ₄ H ₁₀ q (C-H) |
| | 2958 | v ₁ , v ₁₃ , v ₁₄ i-C ₄ H ₁₀ q (C-H) |
| | 2954 | v ₁ C ₂ H ₆ q (C-H) |
| | 2950 | v ₁₀ C ₂ H ₆ q (C-H) |
| | 2946 | v ₁ , v ₁₅ C ₃ H ₈ q (C-H) |
| | 2920 | v ₂₃ C ₃ H ₈ q (C-H) |
| | 2916 | v ₁ CH ₄ q (C-H) |
| | 2914 | v ₂₁ n-C ₄ H ₁₀ q (C-H) |
| | 2908 | v ₁₆ , v ₃₉ n-C ₅ H ₁₂ q (C-H); v ₃₀ , v ₃₁ n-C ₆ H ₁₄ q (C-H) |
| | 2907 | v ₂ i-C ₄ H ₁₀ q (C-H) |
| | 2903 | v ₂ , v ₁₆ C ₃ H ₈ q (C-H) |
| | 2889 | v ₁₅ i-C ₄ H ₁₀ q (C-H) |
| | 2880 | v ₃ i-C ₄ H ₁₀ q (C-H) |
| | 2879 | v ₂ , v ₂₆ n-C ₅ H ₁₂ q (C-H) |
| | 2877 | v ₂ n-C ₄ H ₁₀ q (C-H); v ₂ n-C ₆ H ₁₄ q (C-H) |
| | 2873 | v ₃ C ₃ H ₈ q (C-H) |
| | 2864 | v ₃ , v ₂₇ n-C ₅ H ₁₂ q (C-H) |
| | 2863 | v ₃ n-C ₆ H ₁₄ q (C-H) |
| | 2860 | v ₃ n-C ₄ H ₁₀ q (C-H) |
| | 2853 | v ₄ n-C ₅ H ₁₂ q (C-H) |
| | 2852 | v ₄ n-C ₆ H ₁₄ q (C-H) |
| • | 2611 | сероводород H ₂ S |
| • | 2331 | азот N ₂ |
| • | 2143 | окись углерода CO |
| • | 1556 | кислород O ₂ |
| • | 1549 | v ₂ CH ₄ ∠HCH |
| | 1500 | R - ветвь ∠HCH C ₂ H ₆ |
| | 1500 | R - ветвь ∠HCH n-C ₄ H ₁₀ |
| | 1490 | R - ветвь ∠HCH i-C ₄ H ₁₀ |
| | 1480 | R - ветвь ∠HCH C ₃ H ₈ |
| | 1470 | n-C ₅ H ₁₂ ∠HCH |
| | 1390 | v ₂ C ₂ H ₆ ∠HCH |
| | 1388 | двуокись углерода CO ₂ |
| • | 1350 | P - ветвь ∠HCH i-C ₄ H ₁₀ |
| | 1285 | двуокись углерода CO ₂ |
| | 1200 | v ₆ i-C ₄ H ₁₀ ∠CCH |
| | 1184 | v ₂₀ i-C ₄ H ₁₀ ∠CCH |
| | 1169 | v ₉ n-C ₄ H ₁₀ Q (C-C) |
| | 1100 | v ₂₀ C ₃ H ₈ q (C-C) |
| | 1066 | v ₃ C ₂ H ₆ Q (C-C) |
| • | 1003 | v ₂₁ i-C ₄ H ₁₀ Q (C-C) |
| • | 990 | v ₁₀ n-C ₄ H ₁₀ Q (C-C) |
| • | 880 | v ₈ C ₃ H ₈ Q (C-C) |
| • | 878 | v ₂₅ n-C ₄ H ₁₀ ∠CCH |
| • | 830 | v ₇ i-C ₄ H ₁₀ Q (C-C) |
| • | 808 | n-C ₅ H ₁₂ широкая неинтерпретированная полоса |
| | 600 | n-C ₆ H ₁₄ широкая неинтерпретированная полоса |
| | 590 | n-C ₄ H ₁₀ широкая неинтерпретированная полоса |
| | 580 | v ₁₁ n-C ₄ H ₁₀ ∠CCC |
| • | 470 | v ₈ i-C ₄ H ₁₀ ∠CCC |
| • | 440 | v ₉ C ₃ H ₈ ∠CCC |
| • | 387 | v ₂₃ i-C ₄ H ₁₀ ∠CCC |
| • | 380 | |
| | 367 | |

Примечания к таблице

1. Значок • указывает, что отмеченная линия важна для количественного анализа природного газа.
2. Соотнесение линий дано по [4] с учетом фазового состояния.

(пикселем), будет представлять собой сумму вкладов от каждой составляющей спектральной компоненты (2) и величины оптического фона

$$i_k = \sum_j \alpha_k^j I_j + I_k^{(f)} \quad (3)$$

Здесь индекс j относится к номеру спектральной компоненты, а индекс k – к номеру пиксела. Коэффициент α_k^j отражает вклад j -ой компоненты в поток регистрируемый k -ым элементом.

Систему уравнений (3) с учетом (2) можно переписать в виде

$$\sum_j \alpha_k^j \cdot d_j^{(i)} \cdot n^{(i)} = \frac{i_k - I_k^{(f)}}{J} \quad (4)$$

Эта система имеет число уравнений, равное общему числу пикселей, и число неизвестных равное полному числу компонент природного газа N . Очевидно, что она избыточна. Поэтому из нее можно выделить подсистему с N уравнениями, каждое из которых соответствует пикселу, регистрирующему максимум одной из спектральных линий. В этом случае, после объединения обоих коэффициентов в один⁴, и приравнивания номеров выбранных пикселей номерам соответствующих спектральных компонент, получим систему N уравнений с N неизвестными

$$\sum_{i=1}^N D_j^{(i)} \cdot n^{(i)} = \frac{i_j - I_j^{(f)}}{J} \quad (5)$$

Поскольку (5) является системой неоднородных уравнений с почти диагональной матрицей коэффициентов, то она имеет единственное решение. Чтобы исключить из последних уравнений интенсивность возбуждающего излучения J , необходимо перейти к относительным концентрациям и ввести уравнение нормировки суммы последних на 100 %.

Решением данной системы уравнений будет набор из N относительных концентраций газовых компонент. Вычислив их, можно рассчитать физические параметры природного газа: его плотность, теплоту сгорания, влажность.

Относительная плотность природного газа рассчитывается согласно ГОСТ 22667–82 [19] по формуле

$$g = \sum_i g^{(i)} \cdot c^{(i)} \quad (7)$$

где $g^{(i)}$ – относительная плотность каждой компоненты. Все величины берутся относитель-

но воздуха при нормальных условиях. Абсолютная плотность природного газа получается из (7) умножением на плотность воздуха.

Низшая и высшая теплота сгорания природного газа вычисляется согласно ГОСТ 22667–82 по формуле

$$Q = \sum_i Q^{(i)} \cdot c^{(i)} \quad (8)$$

где $Q^{(i)}$ – теплота сгорания каждой компоненты газа.

Влажность природного газа определяется по формуле

$$v = \frac{c(H_2O) \cdot p}{p^*(p, T)} \quad (9)$$

где $c(H_2O)$ – объемная концентрация водяных паров в газе, p и T – соответственно давление и температура газа, а $p^*(p, T)$ – парциальное давление насыщенных водяных паров [20] при том же суммарном давлении и температуре.

Результатом анализа, таким образом, будут являться измеренные концентрации газовых компонент и рассчитанные параметры природного газа – плотность, теплота сгорания и влажность.

Описание лазерного анализатора

Лазерный анализатор представляет собой многоканальный спектрометр комбинационного рассеяния света с лазерным источником возбуждающего излучения и проточной оптической кюветой для газов. Упрощенная функциональная схема прибора приведена на рис. 2.

Возбуждающее излучение от непрерывного или импульсного лазера 1 с длиной волны генерации 532 нм фокусируется объективом 2 и системой зеркал газовой кюветы 3 в центре последней. Система зеркал кюветы обеспечивает многократное прохождение лазерного луча через точку фокусировки, образуя световой жгут с перетяжкой в центре.

Возбуждающее излучение рассеивается на молекулах газа, напускаемого в кювету из газовой системы 4.

Рассеянное излучение собирается конденсорным объективом 5 и фокусируется на входной щели 6 спектрального прибора 7 таким образом, чтобы в ее плоскости формировалось изображение светящегося жгута с перетяжкой в центре параллельное щели и полностью заполняющее ее по высоте и ширине. При этом сбор рассеянного излучения производится под углом 90° к оси

⁴ На практике, при экспериментальном определении значений коэффициентов, измеряется величина именно коэффициента D .

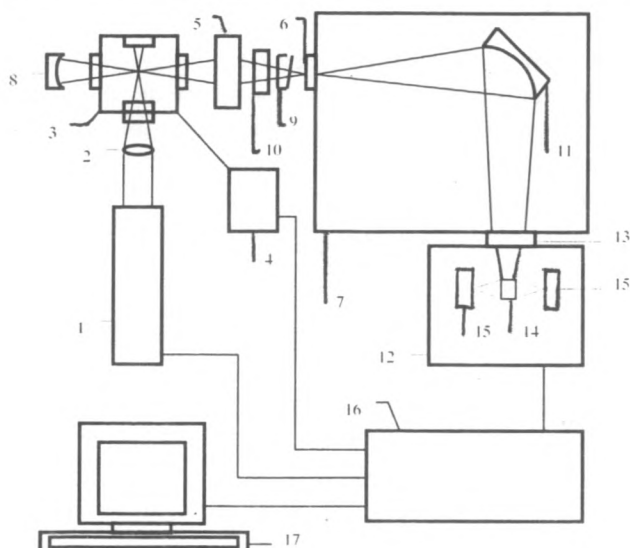


Рис. 2. Упрощенная функциональная схема лазерного анализатора.

Цифрами обозначено: 1 – лазерный излучатель; 2 – фокусирующий объектив; 3 – многоходовая оптическая кювета для газов; 4 – газовая система; 5 – конденсорный объектив; 6 – входная щель полихроматора; 7 – полихроматор; 8 – возвращающее зеркало; 9 – деполяризующий клин; 10 – голографический фильтр; 11 – вогнутая голографическая дифракционная решетка; 12 – приемный блок; 13 – согласующий элемент; 14 – распределительный элемент; 15 – фотодиодные линейки; 16 – блок электроники; 17 – ЭВМ.

пучка возбуждающего излучения. Для увеличения эффективности сбора, по другую сторону кюветы устанавливается сферическое зеркало 8, которое позволяет использовать свет, рассеянный в противоположном от конденсора 5 направлении.

Собранное излучение перед разложением в спектр должно быть деполяризовано и отфильтровано от рэлеевской составляющей, которое не несет полезной информации и ее интенсивность на много порядков превышает уровень комбинационных составляющих. Эти функции соответственно выполняют деполяризующий клин 9 и голографический фильтр 10.

После разложения в спектр дисперсионным элементом 11 отфильтрованное излучение, пройдя узел оптического согласования 13 и распределительный элемент 14, фокусируется на поверхности фотоприемников 15, расположенных в приемном блоке 12. Распределительный элемент нужен для «сшивания» соседних участков спектра регистрируемых разными фотоприемниками, если число последних больше одного. В качестве фотоприемников используются фотодиодные линейки или матрицы.

Блок электроники 16 обеспечивает силовое питание лазера, датчиков и электромагнитных клапанов газовой системы, электронных схем приемного блока, усиление и промежуточную обработку данных с фотоприемников, а также управление работой всех узлов лазерного анализатора по командам компьютера 17. На последнем установлен специально разработанный программный пакет, позволяющий полностью автоматизировать весь процесс анализа природного газа: от ввода пробы до выдачи результатов в виде протокола измерений на печать или отсылки файла данных по сети на компьютер диспетчера технологического процесса.

Разработка нового прибора

Основными требованиями, которым должен удовлетворять разрабатываемый прибор, являются:

- 1) возможность определения всех основных компонент природного газа и примесей:
 - метана (CH_4),
 - этана (C_2H_6),
 - пропана (C_3H_8),
 - нормального бутана и изобутана (C_4H_{10}),
 - нормального пентана и изопентанов (C_5H_{12}),
 - нормального гексана и изогексанов (C_6H_{14}),
 - нормального гептана и изогептанов (C_7H_{16}),
 - нормального октана и изооктанов (C_8H_{18}),
 - азота (N_2),
 - кислорода (O_2),
 - углекислого газа (CO_2),
 - воды (H_2O),
 - сероводорода (H_2S),
 - водорода (H_2);
- 2) хорошая сходимость результатов последовательных определений состава газа (не хуже, чем указано в ГОСТ 23781-87 для хроматографического метода определения состава газа);
- 3) высокая чувствительность детектирования компонент, достаточная для обеспечения заданной сходимости измерений;
- 4) возможность работы лазерного анализатора в режиме как периодического, с отбором пробы газа, так и непрерывного, с постоянным протоком газа, анализа;
- 5) автоматизация работы всего прибора;
- 6) взрывозащита газовых датчиков прибора;
- 7) промышленное исполнение блоков лазерного анализатора, позволяющее встраивать прибор в производственные технологические цепочки;

- 8) простота эксплуатации и технического обслуживания;
- 9) обеспечение надежной и безотказной работы лазерного анализатора в течение длительного срока эксплуатации.

Кроме того, лазерный анализатор должен иметь программное обеспечение на уровне современных стандартов, обеспечивающее все удобства для работы оператора в режиме диалога и нормальную работу прибора в автоматическом режиме.

Для реализации этих требований был проведен ряд экспериментов на макетах лазерного анализатора. Это позволило уточнить структуру разрабатываемого прибора и технические требования к узлам и блокам лазерного анализатора.

Первоначально прибор был разработан в одноканальном варианте⁵ с системой регистрации, использующей ФЭУ. По этому варианту был построен экспериментальный образец лазерного анализатора. Испытания образца показали, что наряду с продемонстрированными хорошими потенциальными возможностями разработанного метода анализа экспериментальный образец обладал рядом недостатков, которые были присущи его схеме построения. Стало ясно, что одноканальный вариант не сможет в полной мере обеспечить выполнение жестких требований к методике анализа.

Исходя из этого была разработана концепция многоканального лазерного анализатора, которая позволяла обойти многие ограничения, свойственные одноканальным приборам. Новая концепция может быть реализована только на основе новейших разработок в области лазеров, фотоприемных устройств и спектральных приборов. Значительный объем работ выполнен ПО "УОМЗ" при создании нового лазерного источника с малыми габаритами, высокой надежностью и стабильностью лазерного излучения.

К настоящему времени разработчики вплотную подошли к этапу изготовления опытных образцов поточного лазерного многоканального анализатора природного газа, уточнены все требования к их узлам, разработаны черновые варианты соответствующих рабочих чертежей и схем. Параллельно велась переработка и уточнение методики анализа. Патентоведами предприятия "Уралтрансгаз" совместно со специалистами Техноцентра "ЛТ" была проведена работа по оформлению заявки на полезную модель.

Заключение

В результате проведенных НИР, методических, программных и конструкторских работ созданы экспериментальный образец лазерного анализатора природного газа, методика проведения анализа и оригинальное программное обеспечение. Начата ОКР по разработке опытных образцов прибора.

Экспериментальный образец прошел стендовые испытания. Они проводились с целью подтверждения возможности создания прибора для анализа природного газа на основе метода СКРС и в целом получили положительную оценку членов испытательной комиссии. В частности, был отмечен широкий спектр регистрируемых компонент, включая воду, соединения серы и т.д. Наряду с продемонстрированными хорошими потенциальными возможностями разработанного метода анализа экспериментальный образец обладал рядом недостатков, которые были проанализированы и учтены на этапе разработки опытных образцов лазерного анализатора. Кроме того, при разработке экспериментального образца остались частично или полностью неудовлетворенными ряд требований, предъявляемых к прибору. Эти требования должны быть удовлетворены при дальнейшей разработке прибора.

В настоящий момент разработчики уже подготовили базу для изготовления опытных образцов лазерного анализатора.

Ожидается, что разрабатываемый новый прибор позволит реализовать практически все требования заказчиков (лаборатории и газоизмерительные станции предприятий РАО "Газпром") и даст возможность поставщикам природного газа более обоснованно формировать цену на продукцию, опираясь на ее качество и потребительские свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Издательство, 1949.
2. Кольрауш К. Спектры комбинационного рассеяния. М.: Иностранная литература, 1952.
3. Методы спектрального анализа. / Под ред. Г.С. Гольденберга. М.: Московский университет, 1962.
4. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970.
5. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972.

⁵ Точнее двухканальный, второй канал – опорный. Но в данном контексте имеется в виду число каналов регистрации разложенного в спектр излучения.

6. Гилсон Т., Хендра П. Лазерная спектроскопия КР в химии. М.: Мир, 1973.
7. Конингстайн И.А. Введение в теорию комбинационного рассеяния света. М.: Мир, 1975.
8. Стерин Х.Е., Алексанян В.Т., Жижин Г.Н. Каталог спектров комбинационного рассеяния углеводородов. М.: Мир, 1976.
9. Применение спектров комбинационного рассеяния. / Под ред. А. Андерсона. М.: Мир, 1977.
10. Лазерная спектроскопия атомов и молекул. / Под ред. Г. Вальтера. М.: Мир, 1979.
11. Dwain E. Diller, Ren Fang Chang Composition of Mixtures of Natural Gas Components Determined by Raman Spectrometry. / Appl. Spectr. 1980. V.34, No.4. P.411-414.
12. Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях. / Под ред. А. Вебера. М.: Мир, 1982.
13. Граселли Дж., Снейвили М., Балкин Б. Применение спектроскопии КР в химии. М.: Мир, 1984.
14. Кашталъ В.Н., Липовский И.М. Спектры комбинационного рассеяния света газов в диапазоне 300 - 4500 см⁻¹.: отчет о НИР. Саратов, СПИ, 1984.
15. Находкин И.Г., Стрижевский В.Л., Обуховский В.В. Особенности лазерной КР - диагностики газов: численное моделирование и автоматизация экспериментальных измерений: отчет о НИР. Киев, КГУ, 1986.
16. Разработка и создание методов регистрации спектров КРС и повышение чувствительности КРС – спектрометра: отчет о НИР. Томск, СФТИ, 1988.
17. Набиев Ш.Ш., Палкина Л.А., Чайванов Б.Б. Лазерные методы диагностики "легких" атомов. Часть 3. Методы фотоионизации и спектроскопии комбинационного рассеяния света. М.: ИАЭ, 1989.
18. ГОСТ 23781 - 87 Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава.
19. ГОСТ 225667-82 Газы горючие природные. расчетный метод определения теплоты сгорания, относительной плотности и числа Воббе.
20. Физические величины. Справочник. / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мелихова, М.: Энергоатомиздат, 1991.
21. Вовк С.М., Кондратов С.В., Третьяков А.В., Мартыненко Б.Г. Анализ состава и параметров природного газа методом КР-спектроскопии и его приборная реализация: материалы Научно-технического совета РАО "Газпром". Москва, 1995. С. 49 - 52.
22. Вовк С.М., Кондратов С.В., Третьяков А.В., Асипцов О.И., Мартыненко Б.Г. Лазерный газоанализатор состава и параметров природного газа: материалы Научно-технического совета РАО "Газпром". Москва, 1996. С. 47 - 50.
23. Вовк С.М., Кондратов С.В., Третьяков А.В., Асипцов О.И., Мартыненко Б.Г. Анализ состава и параметров природного газа методом спектроскопии комбинационного света. / Научно-технический сборник Газовая промышленность. Диагностика оборудования и трубопроводов. Москва, 1997. № 1. С. 26 - 27.

* * * * *